

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-158889

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月16日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 2 5 D 11/16

3 0 2

C 2 5 D 11/16

3 0 2

A 6 1 L 2/16

A 6 1 L 2/16

Z

C 2 5 D 11/04

3 0 8

C 2 5 D 11/04

3 0 8

11/18

3 0 8

11/18

3 0 8

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平8-325663

(22) 出願日

平成8年(1996)12月5日

(71) 出願人 000183266

住友大阪セメント株式会社

東京都千代田区神田美土代町1番地

(71) 出願人 000002277

住友軽金属工業株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72) 発明者 茂 啓二郎

千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セ

メント株式会社新規技術研究所内

(72) 発明者 栗野 恭行

千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セ

メント株式会社新規技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 土橋 皓

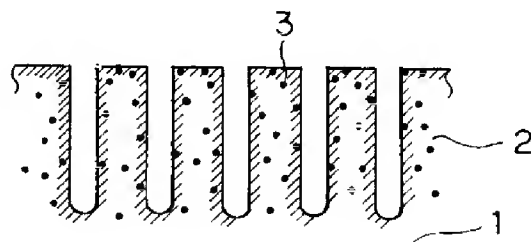
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 抗菌性に優れた軽合金およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 長期間にわたって抗菌効果が持続し、かつ、抗菌性物質の使用量が少なくても効果的に抗菌性を発揮する抗菌性に優れた軽合金およびその製造方法に関し、合金表面に抗菌性を有し、長時間にわたって抗菌効果が持続し、比較的少量の無機系抗菌性成分量でも十分な抗菌性を発揮し、封孔処理を施しても抗菌性の低下が少なく、しかも表面色調に変化がないようにすることを課題とする。

【解決手段】 陽極酸化皮膜層中に無機系抗菌性成分が拡散しているか、または陽極酸化皮膜層に無機系抗菌性成分が微粒子状で吸着しているように構成する。



**【特許請求の範囲】**

【請求項1】陽極酸化皮膜層中に無機系抗菌性成分が拡散していることを特徴とする抗菌性に優れた軽合金。

【請求項2】陽極酸化皮膜層に無機系抗菌性成分が微粒子状で吸着していることを特徴とする抗菌性に優れた軽合金。

【請求項3】前記陽極酸化皮膜層を設ける母材としてアルミニウム合金またはチタニウム合金を用いたことを特徴とする請求項1または2記載の抗菌性に優れた軽合金。

【請求項4】軽合金の表面に無機系抗菌性成分の微粒子分散液を接触させた後、加熱処理することにより、前記無機系抗菌性成分の微粒子を前記軽合金の表面層内部に拡散せしめ、その後前記表面層を陽極酸化処理することを中心とする抗菌性に優れた軽合金の製造方法。

【請求項5】前記加熱処理を温度 100～600℃により加熱することを特徴とする請求項4に記載の抗菌性に優れた軽合金の製造方法。

【請求項6】軽合金の表面に陽極酸化皮膜層を形成し、該陽極酸化皮膜層に無機系抗菌性成分の微粒子分散液を接触させることにより、前記無機系抗菌性成分の微粒子を前記陽極酸化皮膜に微粒子状に吸着せしめることを特徴とする抗菌性に優れた軽合金の製造方法。

【請求項7】引き続き封孔処理を施すことを特徴とする請求項4乃至6に記載の抗菌性に優れた軽合金の製造方法。

【請求項8】前記陽極酸化皮膜層を設ける母材としてアルミニウム合金またはチタニウム合金を用いることを特徴とする請求項4ないし7のいずれかに記載の抗菌性に優れた軽合金の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、長期間にわたって抗菌効果が持続し、かつ、抗菌性物質の使用量が比較的少なくても効果的に抗菌性を発揮する抗菌性に優れた軽合金およびその製造方法に関する。（尚、本発明において抗菌性とは防黴性、防藻性をも意味するものとする。）

**【0002】**

【従来の技術】近年、衛生・清潔指向の高まる中、腸管出血性大腸菌O-157やMRSAといった細菌の流行により、あらゆる材料に抗菌性を付与することが求められており、アルミニウム合金またはチタニウム合金等の軽合金も例外でない。これらの軽合金に抗菌性を付与する抗菌処理方法としては、これらの表面に各種抗菌剤を含む塗料を塗布することが行われてきた。

【0003】ここで用いられる抗菌剤としては、有機系抗菌剤、銀や銅などの無機系抗菌性成分を含有する無機系抗菌剤があげられるが、有機系抗菌剤は耐久性に劣り、安全性にも問題があるので、無機系抗菌剤が好適に

使用されている。一方、塗料を用いない方法としては、アルミニウム又はアルミニウム合金の陽極酸化皮膜の孔中に銀等の金属を電析させる方法が知られている（特開昭58-167798）。

【0004】従来技術における抗菌剤を含有する塗料を塗布する場合、抗菌性を有するのは表面の塗膜部分だけであり、合金自体が抗菌性を有するものではない。従って、塗膜の剥離、チョーキング等の劣化により抗菌性が短時間に消失するという問題点を有していた。

【0005】また、陽極酸化皮膜の微細孔内に銀等を電析せしめる方法では、陽極酸化皮膜の微細孔深部から電析するので、図3に示すような不都合があった。即ち、電析量が少ない場合（図3（イ）参照）は、銀等が微細孔の深部に電析しているのでなかなか抗菌性が発揮されず、また電析するために着色する、更にアルミニウム又はアルミニウム合金の耐蝕・耐候性を向上させるために封孔処理を施す（図3（ロ）参照）と実質的に微細孔が塞がれるため抗菌性が消失してしまう。一方、電析量が多い場合（図3（ハ）参照）には、抗菌性は発現するようになるものの、着色が著しくなり、抗菌性物品の意匠性が著しく低下するという問題点を有していた。

**【0006】**

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の技術における前記問題点を解消するためのものであり、そのための課題は、合金表面に抗菌性を有し、長時間にわたって抗菌効果が持続し、比較的少量の無機系抗菌性成分量でも十分な抗菌性を発揮し、封孔処理を施しても抗菌性の低下が少なく、しかも表面色調に変化がない抗菌性に優れた軽合金およびその製造方法を提供することにある。

**【0007】**

【課題を解決するための手段】本発明における請求項1に係る抗菌性に優れた軽合金は、陽極酸化皮膜層中に無機系抗菌性成分が拡散していることを特徴とするものである。

【0008】また、請求項2に係る抗菌性に優れた軽合金は、陽極酸化皮膜層に無機系抗菌性成分が微粒子状で吸着していることを特徴とする。

【0009】また、請求項3に係る抗菌性に優れた軽合金は、前記陽極酸化皮膜層を設ける母材としてアルミニウム合金またはチタニウム合金を用いたことを特徴とする。

【0010】更に、請求項4に係る抗菌性に優れた軽合金の製造方法は、軽合金の表面に無機系抗菌性成分の微粒子分散液を接触させた後、加熱処理することにより、前記無機系抗菌性成分の微粒子を前記軽合金の表面層内部に拡散せしめ、その後前記表面層を陽極酸化処理することを中心とするものである。

【0011】更に、請求項5に係る抗菌性に優れた軽合金の製造方法は、前記加熱処理を温度 100～600℃によ

り加熱することを特徴とする。

【0012】更に、請求項6に係る抗菌性に優れた軽合金の製造方法は、軽合金の表面に陽極酸化皮膜層を形成し、該陽極酸化皮膜層に無機系抗菌性成分の微粒子分散液を接触させることにより、前記無機系抗菌性成分の微粒子を前記陽極酸化皮膜に微粒子状に吸着せしめることを特徴とする。

【0013】更に、請求項7に係る抗菌性に優れた軽合金の製造方法は、引き続き封孔処理を施すことを特徴とする。

【0014】更に、請求項8に係る抗菌性に優れた軽合金の製造方法は、前記陽極酸化皮膜層を設ける母材としてアルミニウム合金またはチタニウム合金を用いることを特徴とする。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態に基づき、本発明を詳細に説明する。ただし、この実施の形態は、本発明をより良く理解させるために具体的に説明するものであって、特に指定のない限り、本発明の内容を限定するものではない。

【0016】〔抗菌性を付与した軽合金〕本発明の第1の抗菌性に優れた軽合金は、陽極酸化皮膜層中に無機系抗菌性成分が拡散し、この無機系抗菌性成分が微粒子状で分散・担持されている。即ち、図1に示されるように、軽合金1に設けた陽極酸化皮膜層2中には無機系抗菌性成分3が多量に存在し、しかも微粒子状で分散・担持され、一方、軽合金中央部には無機系抗菌性成分3がほとんど存在しておらず、更に、軽合金表面にバインダー成分や無機系抗菌性成分3の融着膜が実質的に存在していない。そして、抗菌性を発揮するのは、陽極酸化皮膜表面に露出している無機系抗菌性成分によるものである。

【0017】したがって、軽合金の表面が少々摩耗するような場合でも、新たな無機系抗菌性成分が露出するので抗菌性が短時間に消失することはなく、また、軽合金の表面が別材料によりコーティングされるわけではないから、表面色調を著しく変えることがほとんどなく、さらに、表面が陽極酸化処理されているから十分な耐蝕・耐候性を有している。

【0018】本発明の第2の抗菌性に優れた軽合金は、陽極酸化皮膜層に無機系抗菌性成分が微粒子状で吸着されてなる。即ち、図2に示されるように、軽合金1に設けた陽極酸化皮膜層2には無機系抗菌性成分3が多量に存在し、しかも微粒子状で吸着され（陽極酸化皮膜2には微細な孔が多数形成されているため、強い吸着性を有し、無機系抗菌性成分3も容易に脱離しない）、一方、軽合金中央部には無機系抗菌性成分3がほとんど存在しておらず、更に、軽合金表面にバインダー成分や無機系抗菌性成分3の膜が実質的に形成されていない。

【0019】したがって、軽合金の表面が少々摩耗する

ような場合でも抗菌性が短時間に消失することはなく、また、軽合金表面が別材料によりコーティングされるわけではないから、表面色調を著しく変えることがほとんどなく、さらに、表面が陽極酸化処理されているから十分な耐蝕・耐候性を有している。

【0020】このような第1及び第2の抗菌性に優れた軽合金には、アルミニウム合金、マグネシウム合金、またはチタニウム合金が含まれるが、特に、軽量・高強度かつ入手し易く、安価で実用性に富む材料であるアルミニウム合金またはチタニウム合金が好ましい。なお、本発明においてアルミニウム合金とはアルミニウムを、マグネシウム合金とはマグネシウムを、チタニウム合金とはチタニウムを含むものとする。

【0021】〔第1の製造方法〕本発明の第1の抗菌性に優れた軽合金は以下の製造方法（以下、第1の製造方法という）により製造される。まず、無機系抗菌性成分を軽合金の表面層の内部に拡散させる。即ち、軽合金の所望表面に無機系抗菌性成分の微粒子分散液を接触させ、所望の温度にて加熱処理することにより、無機系抗菌性成分の微粒子を軽合金の表面層内部に拡散させる。

【0022】なお、軽合金は、無機系抗菌性成分の微粒子分散液に接触せしめる前に、抗菌性付与面を十分に洗浄して汚れを取り除いておく。使用し得る無機系抗菌性成分としては、耐熱性に富み、かつオリゴナミ効果をも有するものであって、前記所定温度下での加熱処理後に残存する有機系または無機系のバインダー成分（例えば釉薬成分等）を含まないものを使用する。

【0023】好適な無機系抗菌性成分（本明細書において無機系抗菌性成分としては、抗菌性を有する金属単体をも含む）としては、軽合金の表層部内部への拡散しやすさ、安全性、表面性質（例えば色調）への影響がない等の点から、銀、銅、銀-銅合金、リン酸銀、塩化銀、硫化銀、酸化銀、硫酸銀、クエン酸銀や乳酸銀等の有機銀化合物、銀担持無機化合物、リン酸第一銅、リン酸第二銅、塩化第一銅、塩化第二銅、硫化第一銅、硫化第二銅、酸化第一銅、酸化第二銅、硫酸第一銅、硫酸第二銅、クエン酸銅や乳酸銅等の有機銅化合物、銅担持無機化合物のうちのいずれか1種または2種以上であることが好ましい。

【0024】無機系抗菌性成分の微粒子分散液は、界面活性剤を併用して軽合金への濡れ性を良くするのが好適である。無機系抗菌性成分の微粒子分散液を軽合金に接触させる方法としては、浸漬、スプレー塗布、刷毛塗り等があり、特に制約はない。無機系抗菌性成分の微粒子分散液の濃度は0.0001～10%が好適であり、これより薄くすると十分な抗菌性が得られず、これより濃くすると軽合金表面に無機系抗菌性成分の膜が形成されたり、汚れが残る場合が多くなる。

【0025】無機系抗菌性成分の塗布量も特に制限はないが、例えば銀を含有する無機系抗菌性成分の場合、銀

固形分換算で  $0.0001 \sim 1 \text{ g/m}^2$  程度が好適であり、これより少ない場合には抗菌性が十分でなく、これより多くても抗菌性の向上は望めないからである。また、無機系抗菌性成分の微粒子の平均粒子径は  $1 \mu\text{m}$  以下とし、特に  $0.1 \mu\text{m}$  以下のコロイドとするのが好適である。コロイド状の無機系抗菌性成分の微粒子を使用すると、軽合金の表層部への拡散が容易に起こる。

【0026】加熱処理温度は、抗菌性材料の母材への拡散状態により広い温度範囲が使用可能であるが、 $100 \sim 600^\circ\text{C}$  が実用的に好適である。これは、 $100^\circ\text{C}$  未満では無機系抗菌性成分の拡散速度が遅く、 $600^\circ\text{C}$  を超えるとアルミニウム合金またはチタン合金の物性変化が大きくなるためである。しかし、加熱により物性に変化が生じた場合には、適宜、圧延や曲げなどの加工を施しても支障はない。

【0027】加熱時間は、使用する無機系抗菌性成分の種類、および無機系抗菌性成分を拡散させる深さにより定まるが、通常 24 時間以下で十分である。加熱処理時の雰囲気は、特に制限されない。また、加熱処理時に、特に加圧する必要もないが、加圧すれば加熱処理時間を短縮することができ、更に、より深く拡散させることができる。

【0028】次に、陽極酸化処理を施す。陽極酸化処理については、公知の方法を適用することができる。即ち、アルミニウム合金の陽極酸化処理の場合は、例えば、硫酸、リン酸、クロム酸等の無機酸、またはシュウ酸、スルホサリチル酸、マロン酸等の有機酸、若しくは水酸化ナトリウム、リン酸三ナトリウム等のアルカリ性水溶液中で、直流、交流、パルス、または交直重畳法により電解する方法を採用することができる。

【0029】チタニウム合金の陽極酸化処理の場合は、例えば、硫酸、リン酸、ホウ酸、酢酸、あるいはこれらの塩の水溶液中で、直流、交流、パルス、または交直重畳法により電解する方法を採用することができる。

【0030】また、マグネシウム合金の陽極酸化処理の場合は、MIL-M-45202 A、MIL-M-3171A 記載の方法等を採用することができる。そして、このような陽極酸化処理により形成された酸化皮膜は安定化されており、耐蝕性、耐候性等が軽合金に付与される。

【0031】更に、アルミニウム合金の場合には、陽極酸化処理に続けて、電解着色法や染色法により陽極酸化皮膜を着色することもできる。即ち、封孔処理前の陽極酸化皮膜は多孔質であり非常に大きな表面積を有するため、この孔に金属を電析させること、あるいは、この強い吸着性を利用して染料を吸着させることにより着色するものである。

【0032】次に、必要に応じて封孔処理を施す。封孔処理についても、公知の方法を適用することができる。即ち、チタン合金、マグネシウム合金の場合は通常行わないが、アルミニウム合金の場合は、沸騰水、酢酸コバ

ルトやフッ化ニッケル等の金属塩の水溶液中に浸漬したり、又は加圧水蒸気下に暴露することにより行なうことができる。

【0033】なお、このような特別な封孔処理を施さなくとも、空気に含まれる水蒸気により自然に封孔を行わせることも可能である。そして、このような封孔処理により、軽合金の耐蝕・耐候性が更に向上するので好ましく、無機系抗菌性成分が図3-2のように閉塞されるわけではないので、封孔処理により抗菌性が著しく低下することはない。

【0034】〔第2の製造方法〕本発明の第2の抗菌性に優れた軽合金は以下の製造方法（以下、第2の製造方法という）により製造される。まず、軽合金に陽極酸化処理を施す。陽極酸化処理としては、第1の製造方法における陽極酸化処理をそのまま採用することができる。また、アルミニウム合金の場合には、第1の製造方法と同様な方法により陽極酸化処理に続けて、電解着色法や染色法により、陽極酸化皮膜を着色することも可能である。

【0035】そして、陽極酸化処理により形成された陽極酸化皮膜層に無機系抗菌性成分の微粒子分散液を接触させることにより、前記無機系抗菌性成分の微粒子を前記陽極酸化皮膜表面に吸着せしめる。なお、陽極酸化処理された軽合金は、無機系抗菌性成分の微粒子分散液に接触せしめる前に、抗菌性付与面を十分に洗浄して汚れを取り除いておく。

【0036】使用し得る無機系抗菌性成分としては、第1の製造方法における無機系抗菌性成分を使用することができる。無機系抗菌性成分の微粒子分散液は、界面活性剤を併用して軽合金への濡れ性を良くするのが好適である。無機系抗菌性成分の微粒子分散液を軽合金に接触させる方法としては、浸漬、スプレー塗布、刷毛塗り等があり、特に制約はない。

【0037】無機系抗菌性成分の微粒子分散液の濃度は  $0.0001 \sim 10 \%$  が好適であり、これより薄くすると十分な抗菌性が得られず、これより濃くすると軽合金表面に汚れが残る場合が多くなる。無機系抗菌性成分の吸着量も特に制限はないが、例えば銀を含有する無機系抗菌性成分の場合、銀固形分換算で  $0.0001 \sim 1 \text{ g/m}^2$  程度が好適であり、これより少ない場合には抗菌性が十分でなく、これより多くても抗菌性の向上は望めないからである。また、無機系抗菌性成分の微粒子の平均粒子径は  $1 \mu\text{m}$  以下とし、特に  $0.1 \mu\text{m}$  以下のコロイドとするのが好適である。コロイド状の無機系抗菌性成分の微粒子を使用すると、陽極酸化皮膜層への吸着が容易に起こる。

【0038】次に、必要に応じて封孔処理を施す。封孔処理についても、公知の方法を適用することができる。即ち、チタン合金、マグネシウム合金の場合は通常行わないが、アルミニウム合金の場合は、沸騰水、酢酸コバ

ルトやフッ化ニッケル等の金属塩の水溶液中に浸漬したり、又は加圧水蒸気下に暴露することにより行なうことができる。なお、上記のような特別な封孔処理を施さなくとも、空気に含まれる水蒸気により自然に封孔を行わせることも可能である。そして、このような封孔処理によりアルミニウム合金の耐蝕性および耐候性が更に向上するので好ましく、無機系抗菌性成分が従来技術の図3(ロ)のように閉塞されるわけではないので、封孔処理により抗菌性が著しく低下することはない。

#### 【0039】

##### 【実施例】

〔試料の作製〕まず、本実施例にて使用する無機系抗菌性成分の微粒子分散液を、以下に示す3通りの方法で調製した。

(1) 0.2重量%の硝酸銀水溶液を蒸発皿にとり、液面にバーナー炎をあて、銀の微粒子を得た。これを水に分散して、0.1重量%の銀微粒子を含む分散液を得た。銀微粒子の平均粒子径は  $0.01\ \mu\text{m}$  であった。

(2) 乳酸銀 10 g に水を 1 リットル加え、ボールミルにて 48 時間粉碎し、1 重量%の乳酸銀の分散液を得た。乳酸銀微粒子の平均粒子径は  $0.1\ \mu\text{m}$  であった。

(3) 0.5重量%のコロイダルシリカ分散液  $100\ \text{cm}^3$  に硝酸銀 0.05 g、ホルムアルデヒド 0.01 g を加え、紫外線を 24 時間照射し、シリカ表面に銀が析出した微粒子分散液を得た。微粒子の平均粒子径は  $0.05\ \mu\text{m}$  であった。

【0040】〔実施例1～3〕溶剤で脱脂処理したアルミニウム合金 5052 の板材を、上記 (1)～(3) の銀または銀含有物の微粒子分散液にそれぞれ浸漬、塗布し、乾燥した。塗布量は銀換算で、それぞれ  $0.005$ 、 $0.03$ 、 $0.001\ \text{g}/\text{m}^2$  であった。次に、この板材を大気中  $200^\circ\text{C}$  で 8 時間加熱して、銀または銀含有物をアルミニウム合金板の表層部内へ拡散させた。更に、濃度  $180\ \text{g}/\text{リットル}$  の硫酸溶液中、 $25^\circ\text{C}$  で、この板材を陽極として、 $1.5\ \text{A}/\text{dm}^2$  の電流密度で 25 分間電解処理を行い、厚さ  $11\ \mu\text{m}$  の陽極酸化皮膜を形成した。その後、酢酸ニッケルを  $5\ \text{g}/\text{リットル}$  の濃度となるよう溶解した水溶液中に 5 分間浸漬することにより封孔処理を施した。この板材の表面色調にはいずれも変化が認められなかった。

【0041】〔比較例1〕実施例1～3と同様に溶剤で脱脂処理したアルミニウム合金 5052 の板材を、銀または銀含有物の微粒子分散液に浸漬、塗布することなく、大気中  $200^\circ\text{C}$  で 8 時間加熱した。その後、実施例1～3に準じて、陽極酸化処理及び封孔処理を施した。

【0042】〔実施例4～6〕酸洗した工業用純チタンの板材を、上記 (1)～(3) の銀または銀含有物の微粒子分散液にそれぞれ浸漬、塗布し、乾燥した。塗布量は銀換算でそれぞれ  $0.005$ 、 $0.03$ 、 $0.001\ \text{g}/\text{m}^2$  であった。次に、この板材を大気中  $450^\circ\text{C}$  で 1 時間加熱して、

銀または銀含有物を板材の表層部内へ拡散させた。更に、リン酸-硫酸混合液（リン酸濃度； $25\ \text{g}/\text{リットル}$ 、硫酸濃度； $35\ \text{g}/\text{リットル}$ ）中、 $25^\circ\text{C}$  で、この板材を陽極として、 $15\ \text{V}/\text{分}$  の昇圧速度で  $250\ \text{V}$  まで昇圧し、その後 30 分間定電圧電解して、厚み  $6\ \mu\text{m}$  の陽極酸化皮膜を形成した。その後、特別な封孔処理は行わず、大気中に放置した。この板材の表面色調にはいずれも変化が認められなかった。

【0043】〔比較例2〕実施例4～6と同様に酸洗したチタン製の板材を、銀または銀含有物の微粒子分散液に浸漬、塗布することなく、大気中  $450^\circ\text{C}$  で 1 時間加熱した。その後、実施例4～6に準じて、陽極酸化処理を施した。その後、特別な封孔処理は行わず、大気中に放置した。

【0044】〔実施例7～9〕溶剤で脱脂処理したアルミニウム合金 5052 の板材を、濃度  $180\ \text{g}/\text{リットル}$  の硫酸中、 $25^\circ\text{C}$  で、この板材を陽極として、 $1.5\ \text{A}/\text{dm}^2$  の電流密度で 25 分間電解処理を行い、厚さ  $11\ \mu\text{m}$  の陽極酸化皮膜を形成した。次に、 $10^\circ\text{C}$  に冷却した上記 (1)～(3) の銀または銀含有物の微粒子分散液に 5 分間浸漬、塗布した後、乾燥した。吸着量は銀換算でそれぞれ  $0.005$ 、 $0.03$ 、 $0.001\ \text{g}/\text{m}^2$  であった。続いて、 $95^\circ\text{C}$  のイオン交換水に 5 分間浸漬することにより封孔処理を施した。この板材の表面色調にはいずれも変化が認められなかった。

【0045】〔比較例3〕実施例7～9と同様に溶剤で脱脂処理したアルミニウム合金 5052 の板材を、実施例7～9に準じて、陽極酸化処理及び封孔処理を施した（銀または銀含有物の微粒子分散液への浸漬、塗布なし）。

【0046】〔比較例4〕実施例7～9と同様に溶剤で脱脂処理したアルミニウム合金 5052 の板材を、実施例7～9に準じて、陽極酸化処理を施した。次いで、 $15\ \text{g}/\text{リットル}$  硫酸、 $1.5\ \text{g}/\text{リットル}$  硝酸銀浴で交流  $18\ \text{V}$  の条件下で銀の電析量が  $0.03\ \text{g}/\text{m}^2$  となるよう電析し、その後、実施例7～9に準じて封孔処理した。この板材の表面色調に変化が認められた。

【0047】〔実施例10～12〕酸洗した工業用純チタンの板材を陽極として、リン酸-硫酸混合液（リン酸濃度； $25\ \text{g}/\text{リットル}$ 、硫酸濃度； $35\ \text{g}/\text{リットル}$ ）中、 $15\ \text{V}/\text{分}$  の昇圧速度で  $250\ \text{V}$  まで昇圧し、その後 30 分間定電圧電解処理して、厚み  $6\ \mu\text{m}$  の陽極酸化皮膜を形成した。その後、 $10^\circ\text{C}$  に冷却した上記 (1)～(3) の銀または銀含有物の微粒子分散液に 5 分間浸漬、塗布した後、乾燥した。吸着量は銀換算で、それぞれ  $0.005$ 、 $0.03$ 、 $0.001\ \text{g}/\text{m}^2$  であった。その後、特別な封孔処理は行わず、大気中に放置した。この板材の表面色調にはいずれも変化が認められなかった。

【0048】〔比較例5〕実施例10～12と同様に酸洗した工業用純チタンの板材を陽極として、実施例10

～12に準じて陽極酸化処理を施し、銀または銀含有物の微粒子分散液への浸漬、塗布、特別な封孔処理は行わず、大気中に放置した。

【0049】「抗菌性試験」上記の実施例1～12、比較例1～5で作製した試料の抗菌性を、銀等無機抗菌剤研究会制定のフィルム密着法に準拠して実施し、評価した。その結果を表に示す。なお、フィルム密着法の試験方法の概要は以下のとおりである。「25 cm<sup>2</sup>の平板

状試験体に、1/500希釈した普通ブイオンを含み、菌濃度約10<sup>5</sup> cfu/mlに調整した大腸菌、黄色ブドウ球菌の菌液0.5mlを接種し、更にその菌液の上に試験体と同一形状のポリエチレン製フィルムを乗せる。そして、これを35℃、24時間培養した後、生存菌数を寒天平板法で測定する。」

【0050】

【表1】

抗菌性試験結果

実施例、比較例	大腸菌生菌数 (cfu/ml)	黄色ブドウ球菌生菌数 (cfu/ml)
実施例1	100>	100>
実施例2	100>	100>
実施例3	100>	100>
比較例1	3.42×10 <sup>7</sup>	2.16×10 <sup>5</sup>
実施例4	100>	100>
実施例5	100>	100>
実施例6	100>	100>
比較例2	4.13×10 <sup>7</sup>	3.33×10 <sup>5</sup>
実施例7	100>	100>
実施例8	100>	100>
実施例9	100>	100>
比較例3	2.69×10 <sup>7</sup>	5.63×10 <sup>5</sup>
比較例4	1.44×10 <sup>7</sup>	2.33×10 <sup>5</sup>
実施例10	100>	100>
実施例11	100>	100>
実施例12	100>	100>
比較例5	2.47×10 <sup>7</sup>	4.86×10 <sup>5</sup>

【0051】表に示される抗菌性試験結果より、実施例1～12の抗菌処理が施された軽合金では、生菌数が100以下（検出限界以下を表す）に減少したのに対し、比較例1、2、3、5の抗菌処理が施されていない軽合

金、及び比較例4の従来法の電析法により抗菌処理が施されたアルミニウム合金では、全て多数の菌の生存が認められた。これにより、本発明に係る軽合金は、優れた抗菌効果を有することが確認された。

【0052】また、本発明に係る軽合金は、比較例4の従来法の電析法により抗菌処理が施されたアルミニウム合金と比べて、銀担持量が同量もしくは少量であるにもかかわらず、抗菌性に優れている。その理由としては、本発明に係る軽合金にあつては、銀が微粒子状に分散・担持されるか（実施例1～6）、または微粒子状で分散・吸着されてなる（実施例7～12）から、抗菌作用を発揮する銀の表面積が非常に大きく、活性に富むのに対し、比較例4の従来法の電析法により抗菌処理が施されたアルミニウム合金にあつては、微細孔深部に電析し、また電着されてなるから、抗菌作用を発揮する銀の表面積が小さく活性に富まないためと思われる。

#### 【0053】

【発明の効果】以上のように本発明では、請求項1に係る軽合金では、陽極酸化皮膜層中に無機系抗菌性成分が拡散し、微粒子状で分散・担持されているから、表面積が非常に大きく活性に富むので、比較的少量の無機系抗菌性成分でも十分な抗菌性を発揮し、封孔処理を施しても抗菌性の低下が少なく、しかも表面が少々摩耗するような場合でも新たな無機系抗菌成分が露出するので長期間にわたって抗菌効果が持続し、更に、表面が別材料によりコーティングされているわけではないから表面色調に変化がないという優れた効果を生じる。

【0054】また、請求項2に係る軽合金にあつては、陽極酸化皮膜層に無機系抗菌性成分が微粒子状で吸着されているから、表面積が非常に大きく活性に富むので、比較的少量の無機系抗菌性成分でも十分な抗菌性を発揮し、封孔処理を施しても抗菌性の低下が少なく、しかも表面が少々摩耗するような場合でも新たな無機系抗菌成分が露出するので長期間にわたって抗菌効果が持続し、更に、表面が別材料によりコーティングされているわけではないから表面色調に変化がないという優れた効果を生じる。

【0055】また、請求項3に係る軽合金では、陽極酸化皮膜層を設ける母材をアルミニウム合金またはチタン合金としたことによって、軽量で高強度であり、しかも材料の入手がし易く、安価で実用性に富む、抗菌効果に優れた製品を供給することができる。

【0056】また、請求項4に係る軽合金の製造方法では、軽合金の表面に無機系抗菌性成分の微粒子分散液を接触させた後、加熱処理することにより前記無機系抗菌性成分の微粒子を前記軽合金の表面層内部に拡散せしめ、その後、前記表面層を陽極酸化処理することとしたため、軽合金のような緻密質な金属にも簡便な方法により無機系抗菌性成分を深部まで拡散させることができ、しかも無機系抗菌性成分は微粒子状に分散・担持される

から表面積が非常に大きく活性に富むので、無機系抗菌性成分の使用量を減少させ、しかも比較的少量の無機系抗菌性成分でも十分な抗菌性を発揮する軽合金を容易に製造することができる。

【0057】更に、請求項5に係る軽合金の製造方法では、加熱処理温度を100～600℃としたことによって、無機系抗菌性成分の拡散速度が比較的速く、軽合金の物性変化が少ないうちに目的とする表層部へ拡散させることができる。

【0058】また、請求項6に係る軽合金の製造方法にあつては、軽合金の表面に陽極酸化皮膜層を形成し、該陽極酸化皮膜層に無機系抗菌性成分の微粒子分散液を接触させることにより、前記無機系抗菌性成分の微粒子を前記陽極酸化皮膜に微粒子状に吸着せしめることとしたため、簡便な方法により無機系抗菌性成分を陽極酸化皮膜に微粒子状で吸着させることができ、しかも無機系抗菌性成分は表面積が非常に大きく活性に富むので、無機系抗菌性成分の使用量を減少させ、しかも比較的少量の無機系抗菌性成分でも十分な抗菌性を発揮する軽合金を容易に製造することができる。

【0059】更に、請求項7に係る軽合金の製造方法では、更に封孔処理を施すこととしたため、軽合金の表面を安定化させ、より一層の耐蝕・耐候性を付与することができる。

【0060】更に、請求項8に係る軽合金の製造方法では、陽極酸化皮膜層を設ける母材をアルミニウム合金またはチタン合金としたので、軽量で高強度であり、しかも材料の入手がし易く、安価で実用性に富む、抗菌性に優れた製品を製造することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

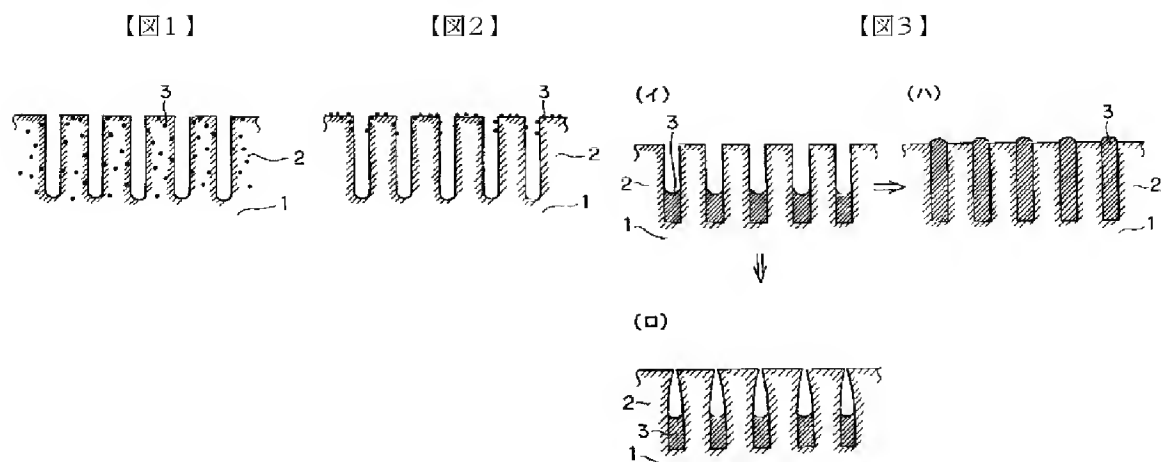
【図1】本発明の第1の抗菌性に優れた軽合金における無機系抗菌性成分の分布状態を模式的に示した断面図である。

【図2】本発明の第2の抗菌性に優れた軽合金における無機系抗菌性成分の分布状態を模式的に示した断面図である。

【図3】従来の電析法により得られたアルミニウム合金中における無機系抗菌性成分の電析状態を模式的に示した断面図であり、（イ）は電析量が少ない場合、（ロ）は電析後に封孔処理した場合、（ハ）は電析量が多い場合である。

#### 【符号の説明】

- 1 軽合金
- 2 陽極酸化皮膜
- 3 無機系抗菌性成分



フロントページの続き

(72)発明者 宇佐見 勉  
東京都港区新橋5丁目11番3号 住友軽金  
属工業株式会社内